

核磁気共鳴装置 (NMR) を用いた有機化合物の帰属技術の修得

第二技術室化学計測技術班 森田 俊夫^{*)}

1. 緒言

著者は生物化学工学科有機合成研究室で新規化合物の合成および種々の機器での同定を行っている。化合物の構造決定には融点または沸点、赤外分光光度計 (IR、置換基の存在)、核磁気共鳴装置 (NMR、水素または炭素の状態と数)、質量分析装置 (Mass、分子量)、そして元素分析 (水素、炭素、そして窒素の含有量) のデータが必要である。(図1) これらの機器で NMR は化合物の構造を推定する方法としてもっとも有効であり、研究者らは合成実験で得られた化合物は最初に NMR で測定を行う。

以前に、当研究室でポリメチル安息香酸エチルを無水酢酸中、発煙硝酸で側鎖ニトロ化し、その生成物を還元すると、相当する N-ヒドロキシフタルイミジン類を与えることを見出した。¹⁾ 一

方、4-メトキシ-2,5,6-ト

リメチル安息香酸エチルを同様に側鎖ニトロ化し、エタノール中、パラジウム炭素を触媒量用いてヒドラジン-水和物で還元反応を行ったところ、相当する N-ヒドロキシフタルイミジン類は生成せず、構造不名物が得られた。(図式1)

そこで、今回の報告はその構造不名物の構造解析を試みた。NMR から構造の骨格を推定し、その他の機器から興味ある結果が得られたので報告する。

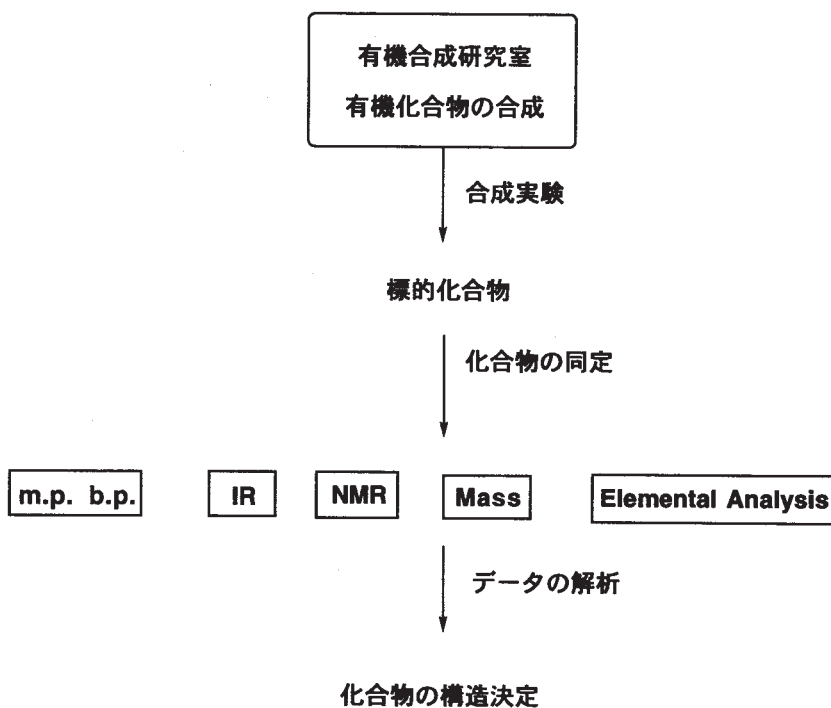
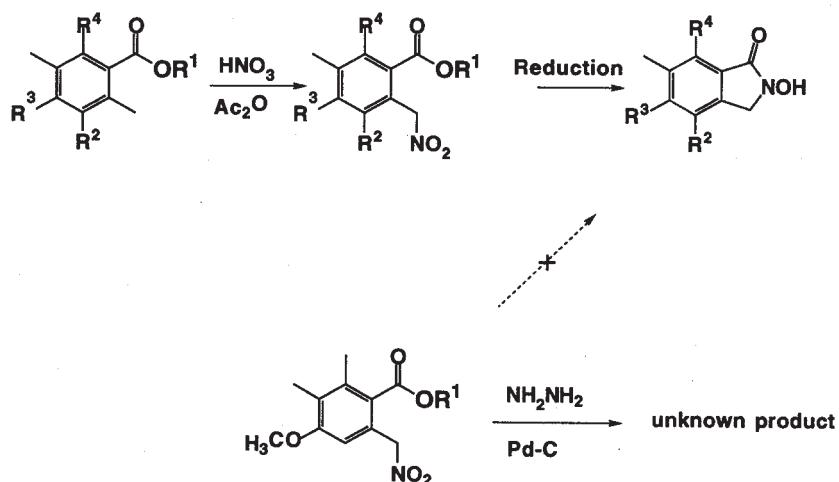


図1



図式 1

2. 構造解析

最初に、種々の機器で測定した構造不名物 (1) と比較のため 2,3,4-トリメチル-N-ヒドロキシフタルイミジン (2) の結果¹⁾を表 1 示す。IR から 2 で見られる OH の吸収が 1 では確認されず、

表 1

Analytical Data and Spectral Data

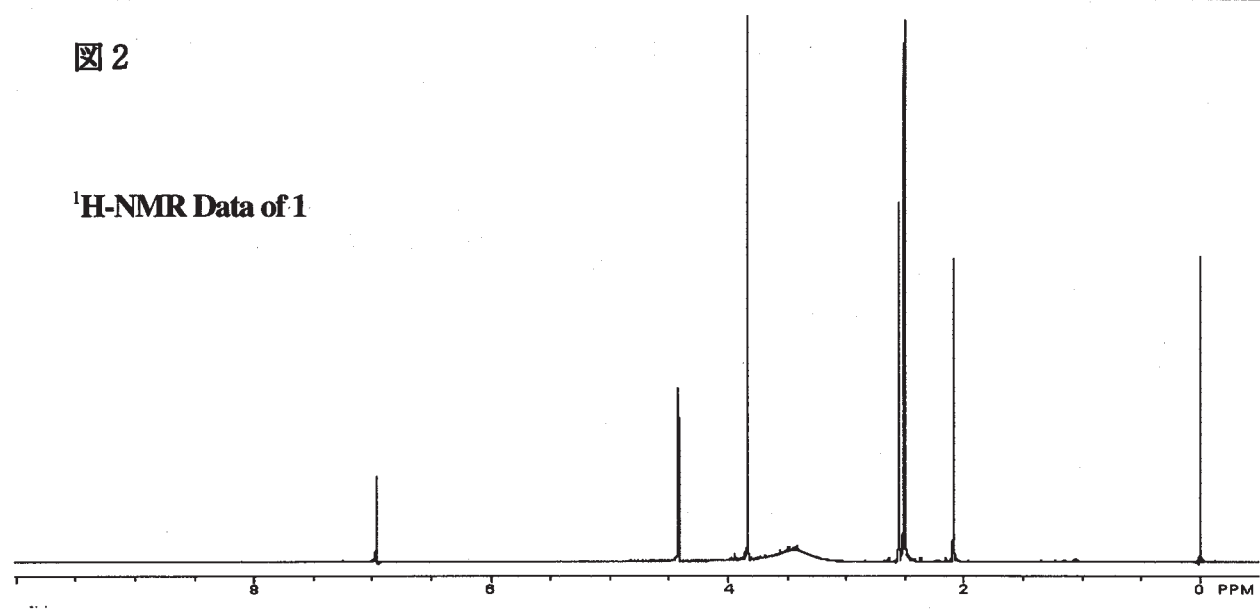
	Unknown Product 1	2
Melting Point(°C)	198-9	198-9
IR Data(KBr,cm ⁻¹)	3288,3184(NH) 1640(C=O)	3115(OH) 1671(C=O)
¹ H-NMR(DMSO-d ₆ ,ppm)	2.09(s,3H,CH ₃) 2.55(s,3H,CH ₃) 3.84(s,3H,OCH ₃) 4.42(s,2H,CH ₂) 6.96(s,1H,ArH)	2.15(s,3H,CH ₃) 2.30(s,3H,CH ₃) 2.58(s,3H,CH ₃) 4.40(s,2H,CH ₂) 7.12(s,1H,ArH) 9.88(s,1H,OH)
Elemental Analysis (%)	H: 6.93, C: 57.17, N: 14.98	H: 6.69, C: 69.28, N: 7.15
Mass (m/z)	207	191

代わりに NH の吸収が現れた。¹H-NMR では 2 では 9.88ppm に OH のプロトンシグナルが確認されたが、1 では消失している。さらに、元素分析の結果から、1 の窒素量が 2 に比べて二倍近く高くなった。この比較から、1 の構造は(a)フタルイミジン骨格を形成していない、(b)アミノ基が存在する、(c)窒素が二個以上存在するということが推定された。

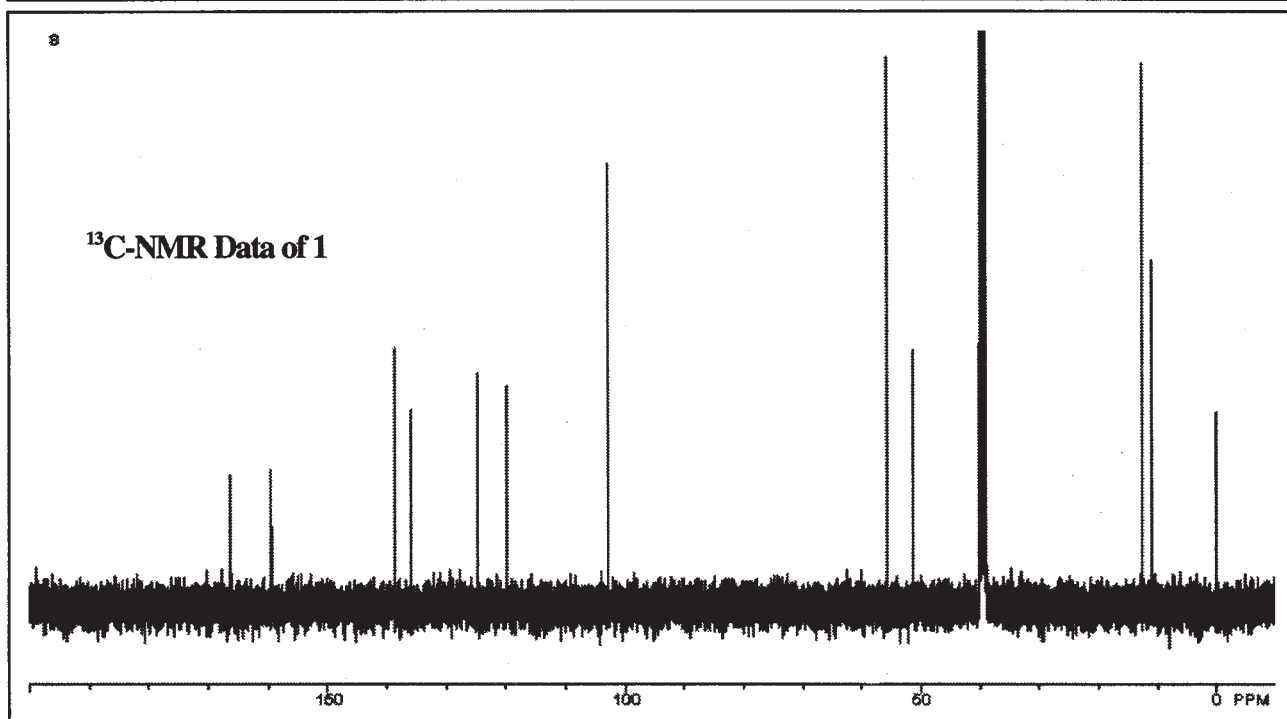
次に、1 の NMR を詳しく解析した。(図 2) ¹H-NMR のシグナルは 2ppm 付近にメチルが 2 個、4 ppm 付近にメトキシが 1 個、4.5ppm 付近にメチレンシグナルが 1 個、そして 7 ppm 付近に芳香

図 2

^1H -NMR Data of 1



^{13}C -NMR Data of 1



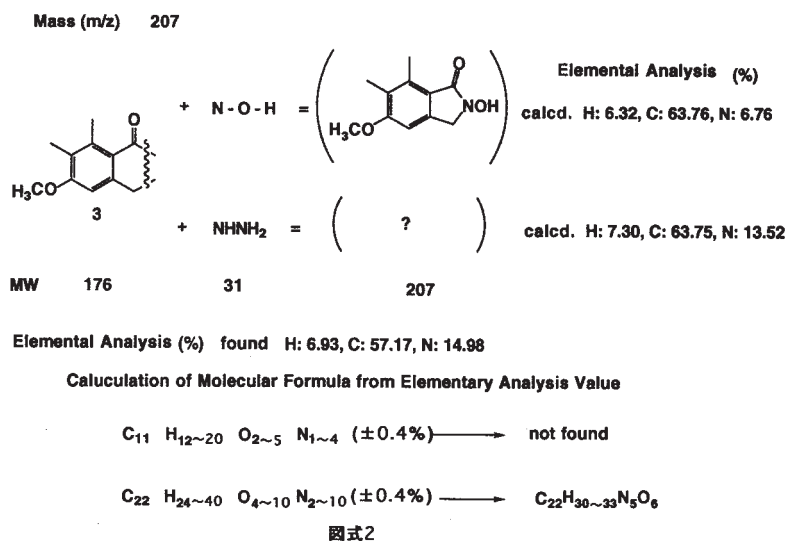
環プロトンが1個存在している。さらに、 ^{13}C -NMR を測定したところ、11本のシグナルが観測され、170ppm 付近にカルボニル炭素のシグナルが現れた。このことから、図式2に示す3の骨格を持つ化合物であると推定される。

通常、有機化合物はNMR で大部分構造が決定され、その他の機器でデータを補強していくが、今回の場合は困難であった。そこで、Mass, 元素分析のデータを詳しく検討した。(図式2)

最初に、Mass スペクトルは、207の分子量に相当することから、NMR で推定される骨格の分子量を差し引くと、分子量は31になる。この分子量31に相当するフラグメントはN-O-H 又はNHNH₂の二種が考えられるが、それぞれの構造から計算された水素、炭素、窒素の含有量が2の測定値と違っていた(論文に掲載する時、実測値と計算値の誤差は±0.4%以内)。

次に、元素分析で得られた実測値から考えられる組成式の絞り込みを試みた。学内で入手した

ソフトを用いて²⁾、i) 水素、炭素、窒素の含有量の入力、ii) 考えられる元素の種類とその元素の数又は範囲、iii) 誤差範囲の入力をした。



C₁₁H_{12~20}O_{2~5}N_{1~4}の場合、誤差範囲を±0.4%とし、絞り込みを開始したところ該当する組成式は見当たらなかった。そこで、**3**の骨格が2分子含まれる構造を想定しC₂₂H_{24~40}O_{4~10}N_{2~10}で同様な絞り込みを行った。その結果、C₂₂H_{30~33}N₅O₆の4種の組成式が見つかった。

以上のことから、この構造不明物は**3**に相当する骨格が対称に2個存在し、その骨格同士を結合させる分子部分は少なくともN₅O₂であろうと推定した。

現在のところ、構造の決定には至っていない。しかし、NMRでは水素、炭素の他に窒素の測定も可能であるので、今後はこの測定も修得し、構造不明物の構造決定に利用したいと考えている。

3. 謝辞

今回の報告内容は日常研修で行ったものであり、費用は日常研修費をあてました。費用措置をしていただきました関係各位に厚くお礼申し上げます。また、派遣先(有機合成研究室)の畠中 稔教授、高橋一朗助教授並びに松本一嗣助手に日常研修の機会を頂きお礼申し上げます。

使用機器

IR 270-30形 日立

NMR JMN-LA500 日本電子

Mass JMS-DX300 日本電子

元素分析 Egar200 CE INSTRUMENT

参考文献等

*) e-mail morita@acbio.fukui-u.ac.jp.

1) 林 美香, 卒業論文(1992年度)

2) 化学の雑誌に記載してあったプログラム(雑誌名、作成者不明)。